

**Bindningsförhållanden
hos några metallsulfiter.
En röntgenkristallografisk
och IR-spektroskopisk
undersökning.**

BIRGIT NYBERG

Lund 1972

BINDNINGSFÖRHÅLLANDEN HOS NÅGRA METALLSULFITER.
EN RÖNTGENKRISTALLOGRAFISK OCH IR-SPEKTROSKOPISK
UNDERSÖKNING.

BIRGIT NYBERG

Fil.lic., Hb

Akademisk avhandling som för avläggande av filosofie doktorsexamen
vid matematisk-naturvetenskapliga fakulteten vid universitetet i
Lund kommer att offentligen försvaras å Kemicentrum föreläsningssal C, lördagen den 9 december 1972 kl 10.00.

Handwritten text at the top of the page, mostly illegible due to fading.

Handwritten text in the middle of the page, mostly illegible due to fading.



Handwritten text at the bottom of the page, mostly illegible due to fading.

BINDNINGSFÖRHÅLLANDEN HOS NÅGRA METALLSULFITER.
EN RÖNTGENKRISTALLOGRAFISK OCH IR-SPEKTROSKOPISK
UNDERSÖKNING.

BIRGIT NYBERG

Avdelningen för oorganisk kemi 2

Lunds tekniska högskola

Kemicentrum

Lund

SUMMARY

The crystal structures of $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4CuSO_3 , $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$, $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ have been determined by single crystal methods.

Infrared absorption spectra of metal sulfites with known structures have been examined. In most metal sulfites the coordination of the sulfite group can be derived from the spectra and an approximate average S-O bond length can be predicted.

Structural features of metal sulfites are discussed.

The S-O bond is discussed in the metal sulfites and in other related compounds.



INNEHÅLL

1. Introduktion	1
2. Preparativt arbete	2
3. Strukturella drag för metallsulfiter	3
4. Beskrivning och diskussion av de strukturbestämda föreningarna	6
5. Diskussion av svavel-syreavstånd i sulfitgruppen och andra besläktade föreningar	13
Referenser	18

Föreliggande artikel utgör en sammanfattning av resultat erhållna vid röntgenkristallografiska studier och IR-studier av metallsulfiter.

Undersökningarna har publicerats i följande uppsatser:

- | | |
|---|-----|
| The Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (1) |
| The Crystal Structure of Ammonium Copper(I) Sulphite | (2) |
| Structure and Bonding in Metal Sulphites | (3) |
| The Crystal Structure of $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ | (4) |
| The Crystal Structure of $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | (5) |
| Infrared Absorption Spectra of Solid Metal Sulfites | (6) |
| On the Crystal Structure of $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | (7) |

Arbetet startade vid Stockholms Universitet och har under de två senaste åren fortsatts vid Lunds tekniska högskola, avdelningen för oorganisk kemi 2.

Sulfitjonens dimensioner hade länge varit under diskussion, då det av Zachariasen och Buckley (8) erhållna svavel-syreavståndet på 1.39 Å i natriumsulfit verkade mycket kort. Detta påpekades bl.a. av Wells (9).

Denna avhandlings författare var i första hand intresserad av olika kopparsulfiter. De första resultaten av undersökningarna blev kristallstrukturerna av $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) och NH_4CuSO_3 (2), där S-O avstånden, som väntat, visade sig vara signifikant längre än 1.39 Å. Av andra författare publicerades snart en del sulfitstrukturer, bl.a. återbestämde den för natriumsulfit (10). En diskussion av sulfitgruppens dimensioner i de olika strukturerna kunde därför utföras (3). Ytterligare data erhöles vid strukturbestämningarna av $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ (4), $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5) och $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7).

Newman och Powell (11) hade antagit att man ur IR-spektret för fasta metallsulfiter kan förutsäga sulfitjonens koordination. Strukturen för NH_4CuSO_3 var icke i överensstämmelse med deras teori, varför IR-undersökningar av strukturbestämda metallsulfiter utfördes (6).

För att erhålla ytterligare information om kopparsulfiter pågår för närvarande strukturbestämningar av $\text{CuSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ och ett ammoniumkoppar-

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545326_0026

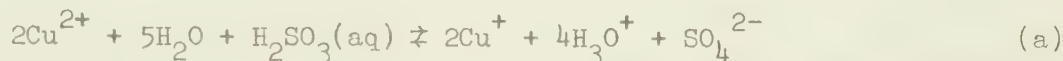
(I,II)sulfit. Undersökningarna är icke slutförda och resultaten kommer att publiceras senare.

2.

PREPARATIVT ARBETE

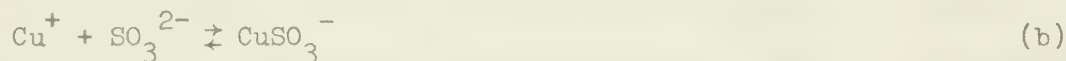
I samtliga fall utom för kvicksilverföreningen har metallsulfiterna framställts genom att svaveldioxid ledes in i en metalljonlösning.

För föreningarna innehållande Cu(I) och/eller Cu(II) ingår koppar(II)-joner bland utgångsprodukterna. För framställningen måste jämvikten



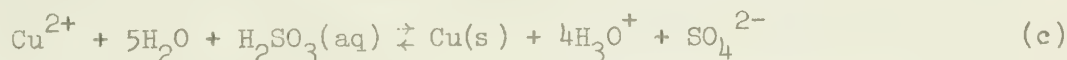
ha betydelse.

Log K är vid 25° C för denna jämvikt -0.58. (Beräknad ur värden på normalpotentialer (12)). Övriga jämvikter i lösningarna är protolysjämvikterna för H_2SO_3 , löslighetsjämvikter samt komplexbildningsjämvikter. Jämvikten



är starkt förskjuten till höger då $\log K = 7.85$ i 1M natriumsulfatlösning (13). Följaktligen finner man CuSO_3^- -gruppen i kondenserad form som en väsentlig byggnadssten i strukturerna av $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ och $\text{NH}_4[\text{CuSO}_3]$. I fortsättningen tecknas dock formeln för ammoniumkoppar(I)-sulfit, NH_4CuSO_3 , av praktiska skäl, medan $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tecknas $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Hög utgångskoncentration av Cu(II) och tillsats av en bas (ex. NH_3) medför att reaktionen enligt (a) förskjuts till höger. Vid låg Cu(II) koncentration dominerar däremot jämvikten



för vilken log K är 5.7 vid 25° C (12).

Vid framställningen av $\text{Ti}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ är utgångskoncentrationen av Cu(II) hög. Den svårslösliga föreningen faller dock ut före $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Koppar(II)sulfit har aldrig framställts i fast form. Detta beror antagligen på att Cu^+ alltid bildas enligt (a), varvid $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utfälls. Ett koppar(II)selenit finns däremot och denna förening har strukturbestämts (14). Sulfitföreningar där Cu(II) har stabiliserats genom komplexbildning finns. Ett exempel härpå är $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15).

3. STRUKTURELLA DRAG FÖR METALLSULFITER

3.1 Skiktstrukturer

De hittills strukturbestämda metallsulfiterna visar icke många likheter bortsett från att den pyramidala sulfitgruppen ingår som element. Detta beror på att så många faktorer varierar t.ex. katjonradier, vattenhalt och katjonernas förmåga att binda sig till svavel och syre.

De fyra föreningarna Na_2SO_3 (10), $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16), NH_4CuSO_3 (2) och $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ (4) har dock alla skiktstrukturer.

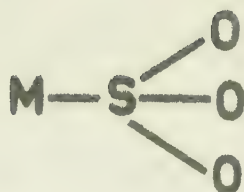
I Na_2SO_3 bildar syreatomerna skikt som sammanbindes av natriumjoner. Två olika slag av NaO_6 -oktaedrar bildas. Hälften är regelbundna och syreatomerna härrör från sex olika sulfitgrupper. De resterande oktaedrarna är starkt deformerade och syreatomerna kommer från fyra olika sulfitgrupper.

Strukturen av $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ har syreskikt vinkelrätt mot den tretaliga symmetriaxeln. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -oktaedrar och SO_3^{2-} -grupper uppbygger strukturen, som sammanhålls av vätebindningar.

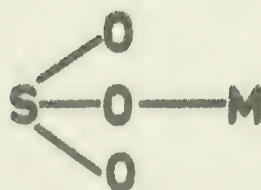
NH_4CuSO_3 består av dubbla $(\text{CuSO}_3^-)_n$ skikt, som sammanhålls av ammoniumjoner. I $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ sammanbinder talliumatomerna skikten, som kan tecknas $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{2-}]_n$. En närmare beskrivning av sistnämnda två strukturer ges i avsnitt 4 (sid 6).

3.2 Närkoordinationen av sulfitgruppen

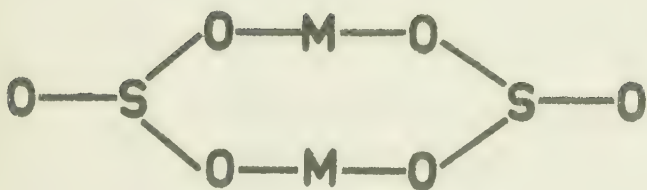
Metallsulfiter kan indelas i två huvudgrupper. Den ena gruppen består av joniska föreningar och den andra av komplexa föreningar, där sulfitgruppen är ligand till metallatomerna. Osäkerheten i jonradiebestäm-



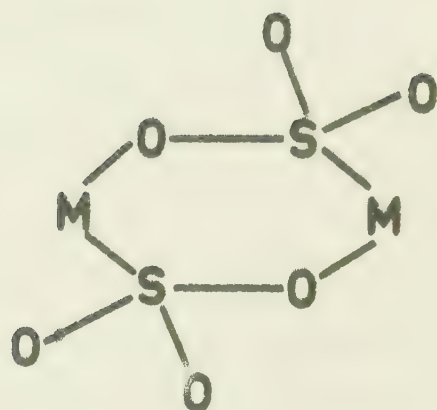
a: C_{3v}



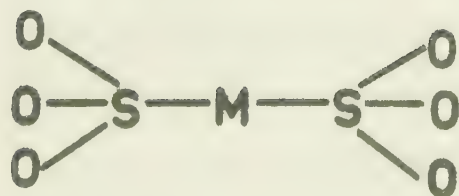
b: C_s



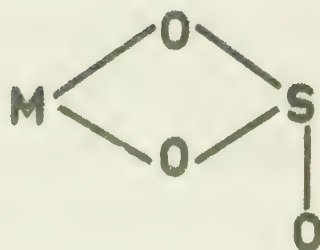
c: C_s



d: C_s



e: C_{3v}



f: C_s

Fig. 1. Sulfitgruppens olika koordinationssätt.

I varje figur har angivits sulfitgruppens symmetri.

I a och b fungerar sulfitgruppen som entandad ligand,

i c - e som bryggligand, och i f som kelatbildare.



CH₃

H

ningen och den gradvisa övergången mellan jonbindning och kovalent bindning gör dock att indelningen icke är helt adekvat.

Som ligand kan sulfitgruppen bindas via syre och/eller svavel. Många författare har diskuterat metallers affinitet till dessa ligander. Ahrlund et al. (17) fann att en viss grupp av element (som de kallade "klass b") föredrar svavel framför syre. Element som istället främst koordineras till syre kallas "klass a" element. "Klass b" elementen sammanfaller i stort sett med Pearsons (18) "mjuka" Lewis syror. Jörgensen (19) fann att "klass b" elementen huvudsakligen består av tre grupper av element, nämligen följande:

1. Metaller med lågt oxidationstal (ex. Cu(I))
2. Metaller med vissa höga oxidationstal
3. Metaller med inert elektronpar (ex. Tl(I))

I figur 1 har schematiskt angetts hur en sulfitgrupp kan fungera som ligand. (Enbart metallkoordination förutsättes i figuren). Som tvåtandad ligand kan enbart alternativet (f) föreligga. En koordination genom både svavel och syre skulle ge en "trering" med små bindningsvinklar (20), som skulle leda till instabilitet. Som framgår av figuren är sulfitgruppens symmetri C_s vid kelatbildning. Man kan därför icke ur antalet absorptionsmaxima i ett IR-spektrum observera om sulfitgruppen fungerar som entandad ligand eller om ett kelat har bildats.

I tabell 1 redogörs för M-S och M-O avstånd till sulfitgruppen i sulfiter med känd struktur och avstånden jämförs med summan av de effektiva jonradierna vid det aktuella koordinationstalet. Jonradierna har erhållits från Shannon och Prewitt (21). Dessa radier innefattar den kovalenta karaktär som finns beroende på metalljonens polarisations-effekt i metall-syreföreningar. I tabellen presenteras dessutom sulfitgruppens funktion i strukturen. Med IR-spektret för natriumsulfit som referens har i tabellen även angivits om en minskning och/eller ökning av sträckningsfrekvenserna har observerats för de aktuella ämnena.

Tabell 1

Avstånden M-S, M-O från metall till sulfatgrupp för föreningar med känd struktur och känt IR-spektrum

Förening	M - S (Å) Observerade avstånd	M - O (Å) Observerade avstånd	Jon- radiecurvan	Sulfatgruppens funktion	Ändring av vågtalen för sulfatgruppens sträcknings frekvenser
Na_2SO_3 (10)	-	$\text{Na}(1)-\text{O}(2): 2.472(2)$ $\text{Na}(2)-\text{O}(2): 2.327(2)$ $\text{Na}(8)-\text{O}(2): 2.447(4)$ $-0: 2.323(4)$ Medelvärde: 2.38	2.42	Jon	(Referensspektrum)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (28)	-	-	-	Jon (vätebindningar)	Minskning
$\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5)	-	$\text{Zn}(1)-\text{O}(2): 2.045(4)$ $\text{Zn}(2)-\text{O}(2): 2.045(4)$ Medelvärde: 2.045 $\text{Zn}(3)-\text{O}(1): 1.976(4)$ $-0: 1.975(4)$ $-0: 1.984(3)$ $-0: 2.031(4)$ Medelvärde: 1.99	2.14 1.98	Bryggligand (vätebindningar)	Minskning
$\text{AlSO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16)	-	-	-	Jon (vätebindningar)	Ingen ändring
$\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2$ (2)	$\text{Cu}(1)-\text{S}(2): 2.177(8)$	c	c	Bryggligand (vätebindningar)	Ingen förändring
$\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11)	-	$\text{Cu}(11)-\text{O}(2): 2.167(13)$ $-20: 2.034(16)$ Medelvärde: 2.25 $\text{Cu}(1)-\text{O}(2): 2.114(14)$ $-0: 2.140(16)$ $-0: 2.133(16)$ Medelvärde: 2.13	2.13 c	Bryggligand (vätebindningar)	Minskning och ökning

Avstämde: Ni, NiO från metall till sulfitgrupp för nio par med olika struktur och känt IF-spektrum

Förbindelse	I - I (Å)		Observerade avstånd	M - I (Å)		Sulfitgruppens funktion	Ändring av vägtalen för sulfitgruppens strålingsfrekvenser
	linjär	koordinat		relativ	absolut		
TiO ₂ (10)	3.44	koordinat	Ti-0:2.818(6) -0:2.823(6) -0:3.001(5) -0:3.008(5) -0:3.032(5) -0:3.055(5) <u>medelvärde: 2.95</u> Cu-20:2.444(6) -20:1.996(5) -20:1.997(5) <u>medelvärde: 2.14</u>	3.01	3.01	Bryggligand och kelatbildare	Minskning och ökning
Ag ₂ SO ₄ (10)	2.66		Ag(1)-0:2.195(25) -0:2.154(25) -0:2.155(25) Ag(2)-0:2.234(24) -0:2.102(26) -0:2.175(22) -0:2.502(25) <u>medelvärde: 2.10</u>	1.41	1.41	Bryggligand	Minskning och ökning
BaSO ₄ (10)	3.44		-	-	-	Intandad ligand vätebindningar	Ökning
BaSO ₄ (10)	3.44		-	-	-	Intandad ligand vätebindningar	Ökning

Avstånden M-S, M-O från metall till sulfitgrupp för föreningar med känd struktur och känt IR-spektrum

Förening	M - S (Å) Observerade avstånd	M - O (Å) Jon- radiessumman	Observerade avstånd	M - O (Å) Jon- radiessumman	Sulfitgruppens funktion	Ändring av vägtalen för sulfitgruppens sträckningsfrekvenser
$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{E}_2\text{O}$ (7)	Hg-S: 2.402 (6) -S: 2.411 (6) medelvärde: 2.41	2.53	-	-	Bryggligand (vätebindningar)	Ökning
			Na(1)-O: 2.34(2) -O: 2.36(3) -O: 2.40(3) -O: 2.42(2) -O: 2.46(2) Na(2)-O: 2.37(2) -O: 2.38(2) -O: 2.46(2) -O: 2.46(2) -O: 2.47(2) medelvärde: 2.41	2.42		

a "Vätebindningar" anger att C...(H)-X avstånd i strukturen är sådana att

vätebindningar till syreatomer i sulfitgruppen är sannolika.

b Avser kovalenta radiessumman enligt Pauling (26).

c Effektiv jonradie saknas för Cu(I) med koordinationsstalet 4.

Observationerna har gjorts vid IR-undersökningen (6).

Cu(I), Ag(I), Pd(II), Tl(I) och Hg(II) tillhör "klass b" elementen och har också i strukturerna svavel-metallbindning. Jämförs den teoretiska summan av de effektiva jonradierna för dessa föreningar med det erhållna bindningsavståndet framgår det att sistnämnda är avsevärt kortare. Detta kan ses som en indikation på kovalent bindning. Antagligen finns i dessa föreningar förutom σ -bindning även π -bindning, där svavlets tomma 3d-orbitaler är acceptorer för metallatomernas d-elektroner. Enligt Cruickshank (27) deltar svavels 3d-orbitaler vid bindning, då svavel är tetraedriskt omgiven av ligander.

Cu(II), Zn(II) och Ni(II) är gränssfall vid ovanstående klassindelning, medan Co(III) och Na(I) är "klass a" element eller "hårda" Lewis syror. Således avviker enbart Co(III):s koordination till sulfitgruppen från vad man enligt klassindelningen skulle förvänta sig.

Av tabell 1 framgår att metall-syreavstånden i strukturerna är mycket nära summan av de effektiva jonradierna, och därför kan man naturligtvis diskutera om komplexbildning föreligger eller icke. Av de i tabellen förekommande metalljonerna är natriumjonen den minst polariserande, och natriumsulfit bör därför vara den förening, som har mest jonisk karaktär.

Vid den IR-undersökning, som utförts på metallsulfiter, observerades en sänkning av vågtalet för någon av sträckningsfrekvenserna för en del föreningar vid jämförelse med natriumsulfitspektret. Detta kan betraktas som en indikation på att sulfitgruppens syren är koordinerade till väte eller metall.

Svavelkoordination observeras genom en ökning av någon eller några av sträckningsfrekvensernas vågtal jämförda med vågtalen i natriumsulfit. Ett spektrum liknande natriumsulfits härrör dock inte säkert från någon jonisk förening (jfr NH_4CuSO_3), varför IR-studier bör uppföljas av andra strukturbestämningsmetoder.

BESKRIVNING OCH DISKUSSION AV DE
STRUKTURBESTÄMDA FÖRENINGARNA

4.1 Ammonium sulfitokuprat(I) $\text{NH}_4\text{CuSO}_3(2)$

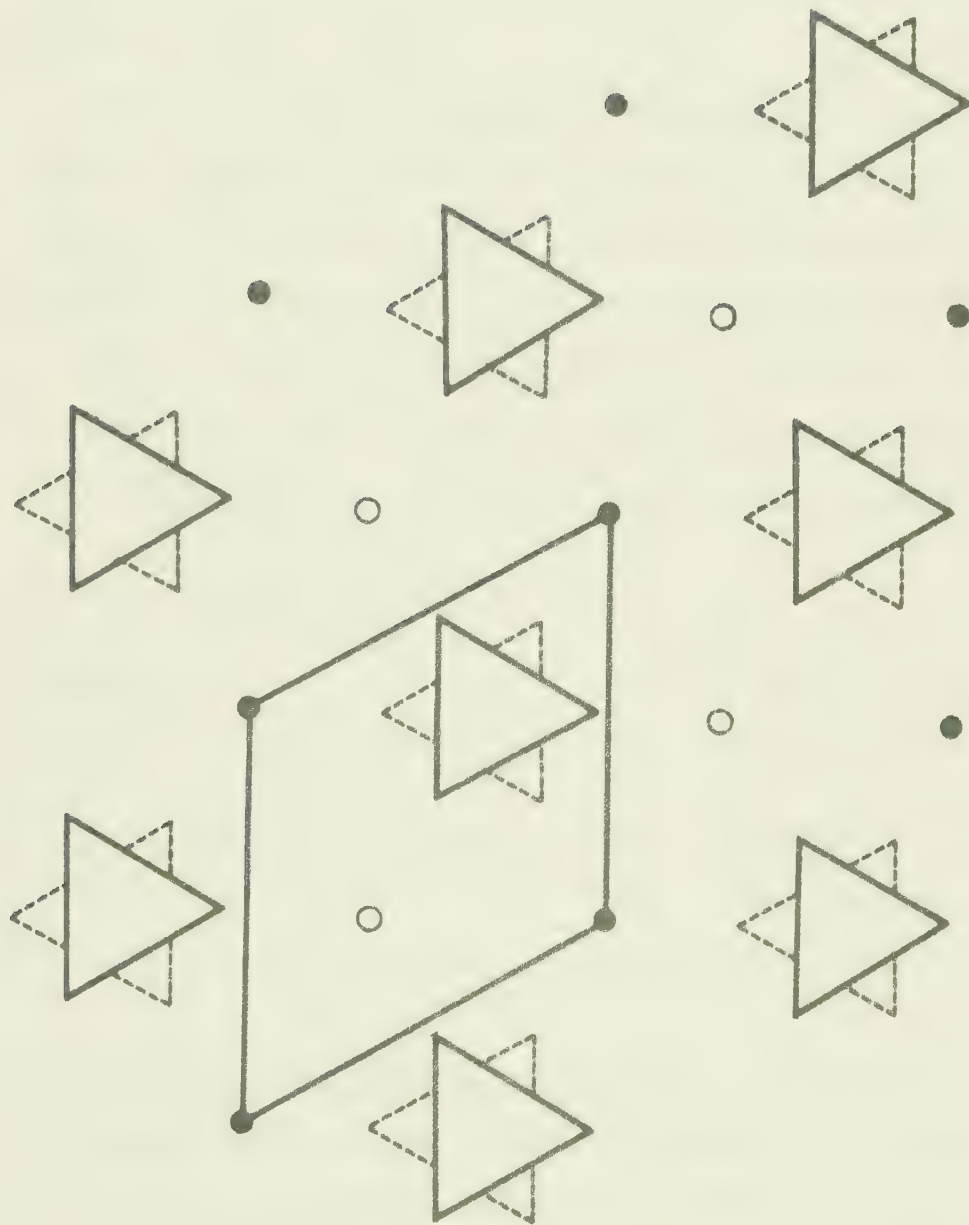
Föreningen har, som tidigare nämnts, en skiktstruktur. Koppar-atomens fyra närmaste grannar - en svavel och tre syreatomer - bildar en deformerad tetraeder. Varje tetraeder är bunden till fyra olika sulfitgrupper. Man kan beskriva skikten enbart med hjälp av dubbla CuSO_3 - tetraedrar och teckna sammansättningen av skikten $[\text{CuSO}_3]_n$. Uppbyggnaden av skikten framgår av fig. 2.

I c-axelriktningen är strukturen uppbyggd av tre sådana identiska $[\text{CuSO}_3]_n$ skikt. Sammanhållningen sker medelst ammoniumjoner, som är belägna över hålrummen i skikten. För två skikt X och Y i följd gäller att Y är translaterad vektorn $u = (2/3, 1/3)$ i förhållande till X. Syreatomerna från två närliggande skikt packas härvid tätt. Hur syreatomerna och ammoniumjonerna ($z_N \neq z_O$) packas framgår av fig. 3.

Ett jämförande studium av ammoniumjonens effektiva jonradie i 30 oorganiska ammoniumföreningar har utförts av Khan och Baur (28). För koordinationsstalet 9 (som är ovanligt högt och av nämnda författare blott är refererat för NH_4HSO_4) anges ett medel N-O avstånd på 3.06 Å. (Syrejonens radie har här antagits till 1.37 Å). Detta värde är i god överensstämmelse med medelvärdet på 3.02 Å, som erhållits i NH_4CuSO_3 . En jonradie för NH_4^+ på 1.69 - 1.65 Å bör jämföras med jonradierna vid koordinationsstalet 9 för Rb^+ (1.62 Å) och för Cs^+ (1.78 Å) (21).

Väteatomernas lägen kunde inte fastställas i föreliggande undersökning. Ett neutrontdiffraktionsstudium skulle möjligen kunna avgöra om orienteringen av ammoniumjonen är ordnad eller oordnad. Tillräckligt stora kristaller har hitintills inte kunnat framställas för en sådan undersökning.

Teoretiskt sett kan flerdelade vätebindningar tänkas i NH_4CuSO_3 . Dessa måste i så fall vara svaga och utgör därför endast ett litet hinder vid en eventuell rotation av ammoniumjonen.



→ X

Fig. 3. En del av strukturen av NH_4CuSO_3 (atomer med $0.25 < z < 0.42$).
 I hörnen av heldragna trianglar finns syreatomer med $z=0.415$
 I hörnen av streckade trianglar finns syreatomer med $z=0.252$.
 cW (2w0.303) cW (w0.361)

IR-undersökningar av ammoniumhalogeniderna har visat att kombinationsbandet mellan ν_4 (F_2) och ν_6 (gittervridningsvibration) för ammoniumgruppen kan iakttas om ammoniumjonen icke roterar fritt (29). Ammoniumklorid och ammoniumbromid visar ett sådant kombinationsband och har statisk ordning av ammoniumjonen, men ingen fri rotation. Ammoniumjodid (fas I) visar däremot inget absorptionsmaximum i spektret svarande mot ett sådant vibrationsband och har en mera rörlig ammoniumjon (30).

IR-spektrum för ammoniumjonen i ammoniumsulfid och i NH_4CuSO_3 erhöles i samband med upptagning av sulfitspektrerna (6) och vissa observerade frekvenser redovisas i tabell 2. Ammoniumsulfid har vätebindningar och ingen ordning (22). Då kombinationsbandet för ν_4 och ν_6 saknas i NH_4CuSO_3 verkar det troligt att ammoniumjonen där roterar relativt fritt. Även i NH_4HSO_4 (32), där NH_4^+ har samma koordinationstal som i NH_4CuSO_3 , är det sannolikt att ammoniumjonerna roterar.

Tabell 2. Vågtalet för NH_4^+ (cm^{-1})

Förening	ν_3	$\nu_4 + \nu_6$	ν_4	Referens
NH_4Cl	3125	1750	1400	29
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3150	1850	1400	Egna resultat
NH_4CuSO_3	3120	-	1390	Egna resultat

4.2 Koppar(II) disulfidokuprat(I) dihydrat $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

Strukturen är uppbyggd av Cu(II)O_6 -oktaedrar, Cu(I)SO_3 -tetraedrar (jfr sid 6) och pyramidala sulfidgrupper. Dubbla kedjor av Cu(I)SO_3 -tetraedrar sträcker sig i x-led genom strukturen (fig. 4).

Varje Cu(II)O_6 -oktaeder - där 4 syreatomer härrör från fyra olika sulfidgrupper och två syreatomer kommer från vattenmolekylerna - delar kant med två Cu(I)SO_3 -tetraedrar från två olika kedjor. Därigenom

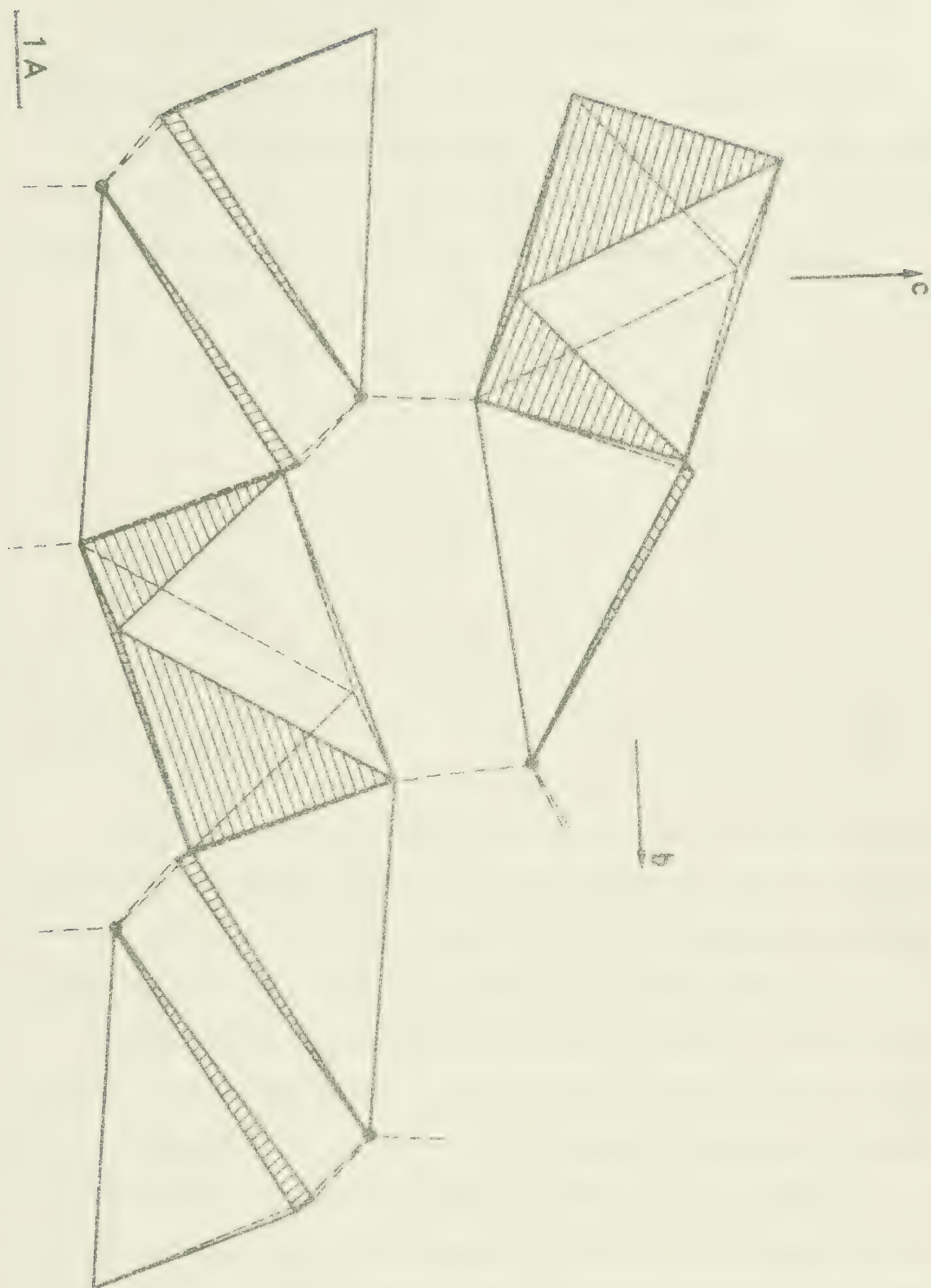


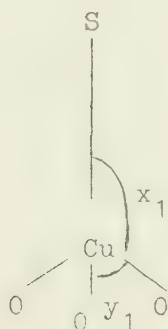
Fig. 4. Schematiskt av byggnaden av $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$. $\text{Cu}(\text{II})$ -polyedern är skuggad. $\text{Cu}(\text{I})\text{SO}_3$ -polyedern är schematiskt angetts och dessutom har sulfatgrupperna skuggats. ● betecknar svavelatomer.

binder oktaedrar ihop kedjorna till ett tredimensionellt nätverk.

Av tabell 3 framgår att Cu(I)SO_3 -gruppen i NH_4CuSO_3 och $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ har avstånd, som är lika inom standarddeviationerna.

Även det deformerade tetraedriska arrangemanget kring S är mycket lika i de två föreningarna. För båda föreningarna har vinklarna i de två konfigurationerna kring Cu och S värden som framgår av figur 5a och b.

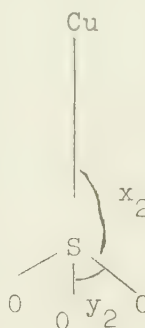
Figur 5a



$$124.4^\circ \leq x_1 \leq 129.5^\circ$$

$$82.7^\circ \leq y_1 \leq 95.7^\circ$$

Figur 5b



$$110.1 \leq x_2 \leq 113.7$$

$$105.3 \leq y_2 \leq 109.0$$

Skillnaden mellan de olika vinklarna i figur 5 kan förklaras med Gillespies och Nyholms "elektronpar-repulsionsteori" (32). Tre faktorer **inverkar** här, nämligen elektronegativiteten hos liganderna, dubbelbindningsinslaget i en bindning och ligandernas inbördes storlek.

I figur 5a är liganderna på ungefär samma avstånd, och man skulle förvänta sig vinklar närmare tetraedervinkeln. Bortses från skillnader i elektronegativitet, som är svåra att uppskatta utan närmare kännedom om elektronfördelningen inom gruppen, gäller att x_1 är större än y_1 , därför att svavel är den större liganden, och därför att koppar-svavelbindningen har dubbelbindningskaraktär. Koppar-syrebindningen har däremot enkelbindningskaraktär. För koordinationen kring svavel är det anmärkningsvärt att x_2 och y_2 har värden nära tetraedervinkeln. Värdet på y_2 är detsamma som i den fria sulfittjonen. Detta tyder på att den förstärkning av S-O bindningen som fås genom koordinationen av metall

till svavel upphävs av den försvagning, som sker genom sulfitsyrenas koordination till kopparatomerna (och ev väteatomer). Resultatet blir, att syreatomerna i sulfitgruppen fortfarande utövar samma repulsion på varandra som i den fria sulfitjonen. IR-spektret för sulfitgruppen i NH_4CuSO_3 och Na_2SO_3 är också lika.

Med data från denna röntgenundersökning var det inte möjligt att fastställa väteatomernas lägen. IR-spektret för $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ har ett absorptionsmaximum med vågtalet 3410 cm^{-1} , vilket enligt Nakamoto (33) bör svara mot $\text{O}_w\text{-H}\dots\text{O}$ avstånd på ca 2.85 Å i strukturen under förutsättning av att raka och icke delade vätebindningar föreligger. Av strukturbestämningen framgår entydigt vilka av syreatomerna som tillhör vattenmolekylerna.

I tabell 4 ges tre syre-syreavstånd, som icke bildar kant i någon metall-syrekoordinationspolyeder, och som är rimliga att tolka som $\text{O}_w\text{-H}\dots\text{O}_{\text{sulfit}}$ avstånd (34). Tre vätebindningar skulle innebära två bindningar från en väteatom. Ytterligare data är nödvändiga för närmare diskussion av vätebindningarna.

Tabell 4. Avstånd $\text{O}_w - \text{O}_{\text{sulfit}}$ (Å) i $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{O}_w - \text{O1}$	2.91(2)
$\text{O}_w - \text{O3}$	2.65(2)
$\text{O}_w - \text{O3}$	2.93(2)

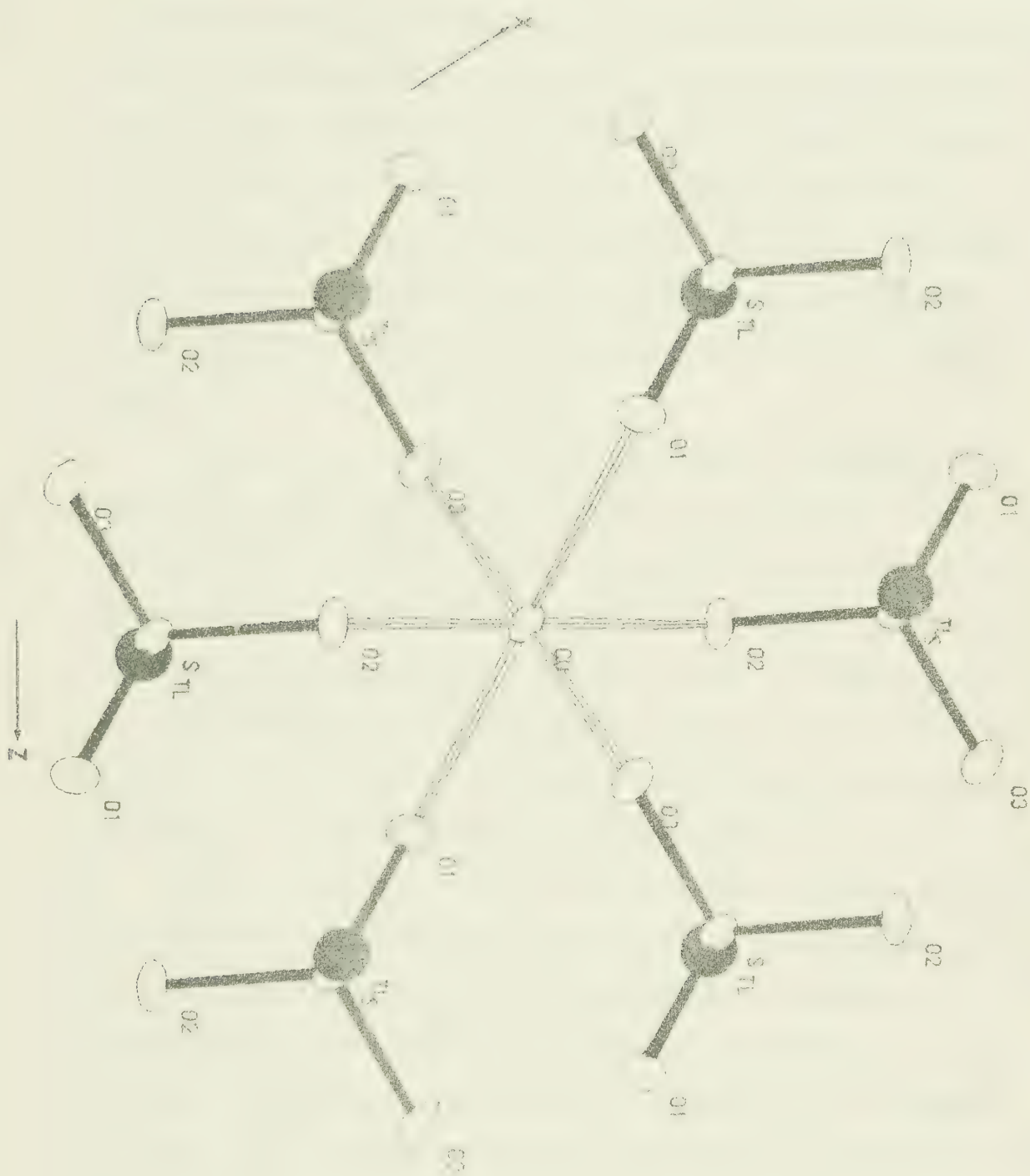


Fig. 6. En vinkelrät projektion på xz -planet av kristallstrukturen av $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$.

4.3 Tallium(I) disulfitokuprat(II) $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ (4)

Denna förening uppbyggs av CuO_6 -oktaedrar och sulfitgrupper, som är sammankopplade genom hörndelning. Sulfitgruppernas syreatomer ligger alla i ett plan parallellt med ac-planet. Varje sulfitgrupp är bunden till tre olika kopparatomer och resultatet blir ett skikt av koppar-syreoktaedrar och sulfitgrupper parallellt med ac-planet och med en sammansättning som kan tecknas $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{2-}]_n$. Dessa skikt sammanhålls sedan av tallium på liknande sätt som ammoniumjonen gör i NH_4CuSO_3 . I $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ är dock Tl bunden kovalent till svavel i ena skiktet (fig. 6).

I tabell 5 kan dimensionerna för CuO_6 -gruppen i $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jämföras med dem i $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$. Deformeringen av oktaedern har i talliumföreningen nästan helt skett längs den fyrtaletiga axeln (i en ideal oktaeder) och detta beror eventuellt på Jahn-Teller effekten för Cu(II) med 9 d-elektroner (35). Även om oktaedern i $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ är mer deformerad bör även här konfigurationen tolkas som en (4 + 2) koordination, vilken återfinns i en mängd komplex av Cu(II) med oxoanjoner och vatten (se exempelvis sammanfattningen i (36)).

Koppar-syreavstånden för de två föreningarna i tabell 5 är i god överensstämmelse med avstånden i CuO(37), där en plan kvadratisk koordination kring koppar finns, med 2 olika koppar-syreavstånd på 1.9608(13) och 1.9509(26)Å. I CuO har koppar den största "termiska rörelsen" vinkelrät mot ligandplanet. I $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ är som framgår av figur 6 den "termiska ellipsoiden" mest utsträckt i riktning mot O1. De "termiska rörelserna" för koppar är alltså analoga i de två föreningarna.

Från r.m.s. värden för de olika atomslagen i $\text{Tl}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ framgår att det är O1, som har denminst isotropa temperaturfaktorn. Detta torde sammanhånga med att det är denna syreatom, som har det signifikant kortaste tallium-syreavståndet.

Tabell 5

Avstånd och vinklar inom CuO_2 -gruppen

	Avstånd(Å) Cu - O	Vinklar [°]	Rezellängder i den deformerade oktaedern(Å)
$\text{Cu}[\text{CuSCl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	O_1 : 2.07(15)	$\text{O}_2\text{-Cu-O}_1$: 93.0(1)	$\text{O}_1\text{-O}_2$: 2.312(12); $\text{O}_2\text{-O}_3$: 3.542(12)
	O_2 : 2.034(16)	$\text{O}_1\text{-Cu-O}_2$: 103.4(1)	$\text{O}_1\text{-O}_3$: 3.127(13); $\text{O}_2\text{-O}_4$: 3.130(13)
	O_3 : 1.924(18)	$\text{O}_1\text{-Cu-O}_3$: 90.0(6)	$\text{O}_2\text{-O}_5$: 2.779(14); $\text{O}_3\text{-O}_6$: 2.840(14)
$\text{Ti}_2[\text{Cu}(\text{SCl}_2)_2]$	O_1 : 2.04(15)	$\text{O}_2\text{-Cu-O}_1$: 93.39(12)	$\text{O}_1\text{-O}_2$: 2.470(17); $\text{O}_2\text{-O}_3$: 2.328(17)
	O_2 : 1.997(16)	$\text{O}_2\text{-Cu-O}_2$: 90.30(20)	$\text{O}_1\text{-O}_4$: 3.033(18); $\text{O}_1\text{-O}_5$: 3.253(17)
	O_3 : 1.995(16)	$\text{O}_1\text{-Cu-O}_3$: 86.45(19)	$\text{O}_2\text{-O}_6$: 3.058(19); $\text{O}_3\text{-O}_7$: 3.247(17)

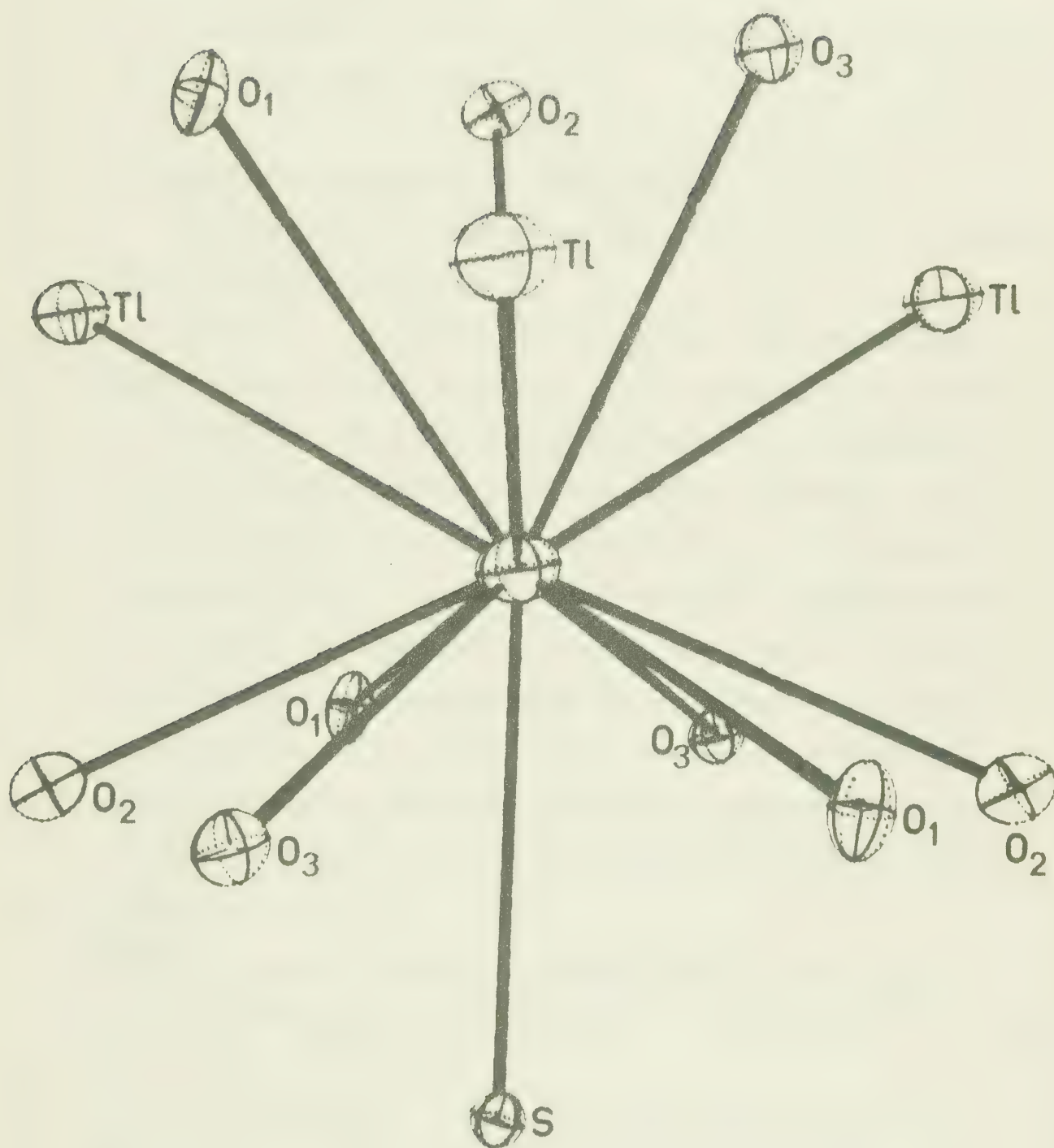


Fig. 7. Configuration kring $\text{Ti} + \text{Ti}_2[\text{en}(\text{NO}_2)_2]$.

Konfigurationen kring tallium är $6(0) + 1(S) + 3(0)$. Dessutom finns, som framgår av figur 7, ytterligare 3 talliumatomer på ett medelavstånd av 3.50 Å. Kortaste Tl-Tl avståndet som har erhållits i metallisk tallium är 3.408 Å(38), varför det inte är uteslutet att metall-metall-bindning finns i strukturen.

Denna förening är det först kända metallsulfitet, där sulfitgruppen är kelatbildare (jfr tabell 1).

4.4 Zinksulfit - 2,5vatten $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(5)$

Strukturen har pseudotetragonal symmetri. Den motsvarande tetragonala rymdgruppen är $P4_2/\underline{m}$ (no 84).

Strukturen kan beskrivas med hjälp av pyramidala sulfitgrupper, ZnO_6 -oktaedrar och ZnO_4 -tetraedrar. Varje sulfitgrupp delar hörn med en oktaeder och två tetraedrar. Tetraedrarna erhåller syreatomerna från fyra olika sulfitgrupper, medan oktaedrarna får syreatomerna från två olika sulfitgrupper och resterande fyra syreatomer från kristallvattenmolekylerna (fig. 8). Sammanhållningen i strukturen sker medelst hörndelning mellan sulfitgrupperna och zink-syrepolyedrarna och medelst vätebindningar. Ett tredimensionellt nätverk bildas därvid. I fig. 8 har de kortaste O - O avstånden mellan gittervattenmolekylerna och zink-syreoktaedrarna skisserats. Ytterligare vätebindningar finns troligen till åtminstone två av syreatomerna i de två olika sulfitgrupperna (se tabell 6).

Tabell 6

Korta O - O avstånd (Å) utanför metallpolyedrarna i $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

O 11 - O 7 : 2.791(6)

- O 8 : 2.815(7)

O 2 - O 10: 2.721(5)

- O 7 : 2.899(5)

O 3 - O 10: 2.689(5)

O 5 - O 9 : 2.744(5)

- O 8 : 2.909(6)

O 4 - O 9 : 2.689(5)

O 11 tillhör gittervattenmolekyler, O 2 och O 3 sulfitgrupp 1, O 4 och O 5 sulfitgrupp 2, och O 7, O 8, O 9 och O 10 vattenmolekyler.

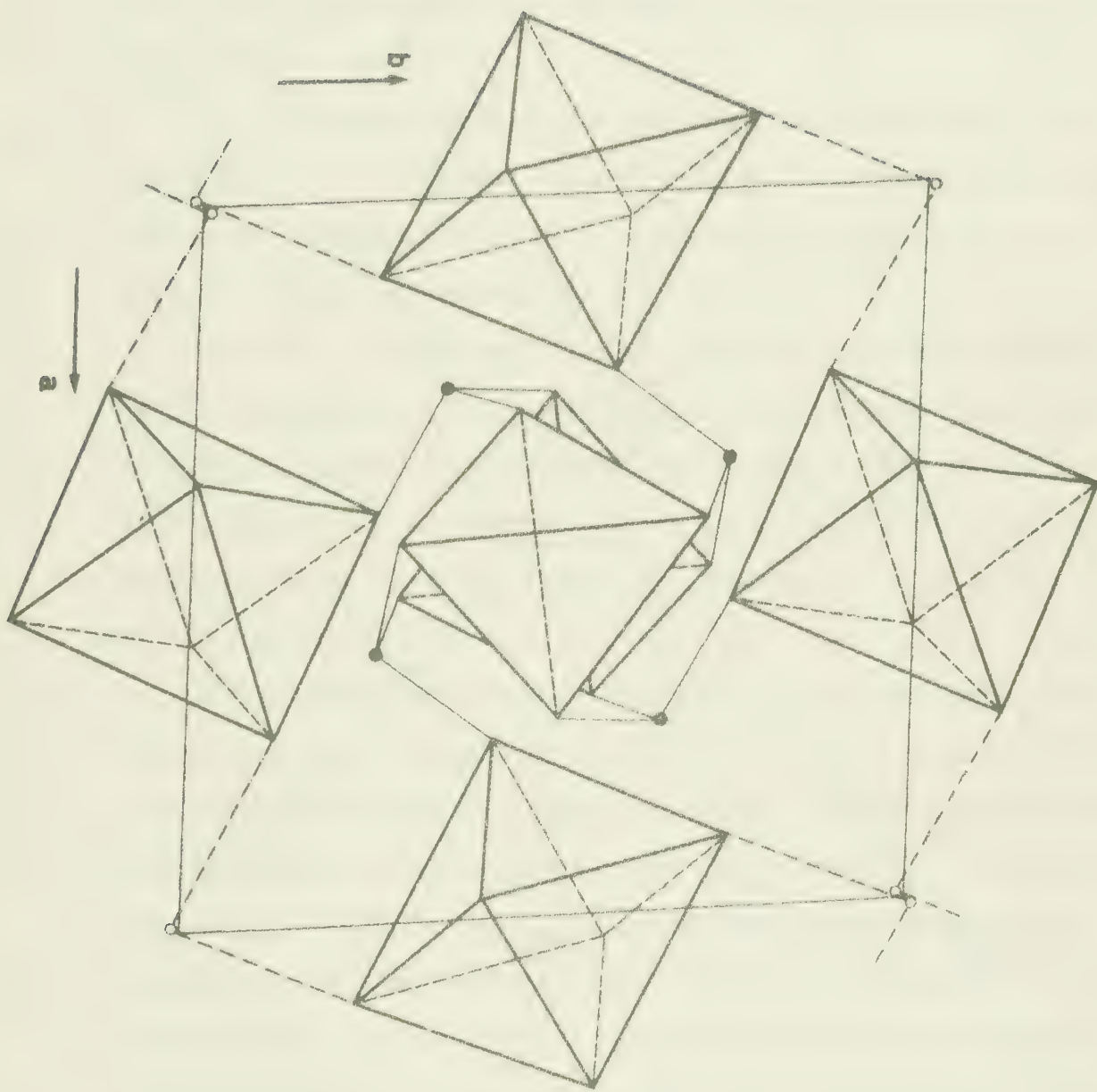


Fig. 8. Strukturen av $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sedd längs c axeln. Zink-syre polyedra och sulfitgrupperna har schematiskt skisserats.

Sannolika vätebindningar mellan gittervattenmolekyler och övriga syreatomer har angetts med streckade linjer.

● svavel

○ syreatomer från gittervattenmolekyler

Det "hålrum", som finns mellan zink-syreoktaedrarna är praktiskt taget lika stort kring $(x,y) = (1/2, 1/2)$ (tetraedrarnas läge) som kring $(x,y) = (0,0)$ (gittervattenmolekylernas läge). Undersökningar (39) har visat att vid $90 - 110^\circ \text{C}$ avgår 2 vattenmolekyler per formelenhet. Gittervattenmolekylerna bör således ha betydelse för strukturens stabilitet.

Flera föreningar är kända som innehåller icke ekvivalenta zink-atomer (40). I $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (41) är $\frac{1}{3}$ av zinkatomerna oktaedriskt omgivna av vattenmolekyler och två kloratomer och resten av zinkatomerna tetraedriskt omgivna av kloratomer.

Finns det i föreningarna ligander med olika elektronegativiteter är ofta bindningarna till de mest elektronegativa de längsta och mest joniska. Ett exempel härpå är strukturen av $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (42), där zink är oktaedriskt koordinerad. Tre av syreatomerna (O_w) tillhör vattenmolekyler och de övriga tre tillhör Mn_3O_7 -skikt ($\text{Zn} - \text{O}_w$ 2,15 (5); $\text{Zn} - \text{O}$ 1,95 (5) (Å)).

I zinksulfit-2,5vatten har de negativt laddade sulfitsyrena den lägsta elektronegativiteten och de deltar därför i den mera kovalenta tetraedriska koordinationen. Samma fenomen som i $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ med olika zink-syreavstånd i oktaedrarna har även här observerats. I de två olika ZnO_6 -oktaedrarna är $\text{Zn} - \text{O}_{\text{sulfit}}$ avståndet minst 6σ kortare än det kortaste $\text{Zn} - \text{O}_w$ avståndet inom respektive grupp. Detta medför även att medelavståndet $\text{Zn} - \text{O}$ av 2,10 Å inom oktaedrarna är något kortare än normalt (2,14 Å(21)). Medelavståndet $\text{Zn} - \text{O}$ av 1,99 Å inom tetraedrarna är i överensstämmelse med de effektiva jonradiesummorna (1,98 Å), där den kovalenta karaktären för fyra-koordinerad zink är medräknad.

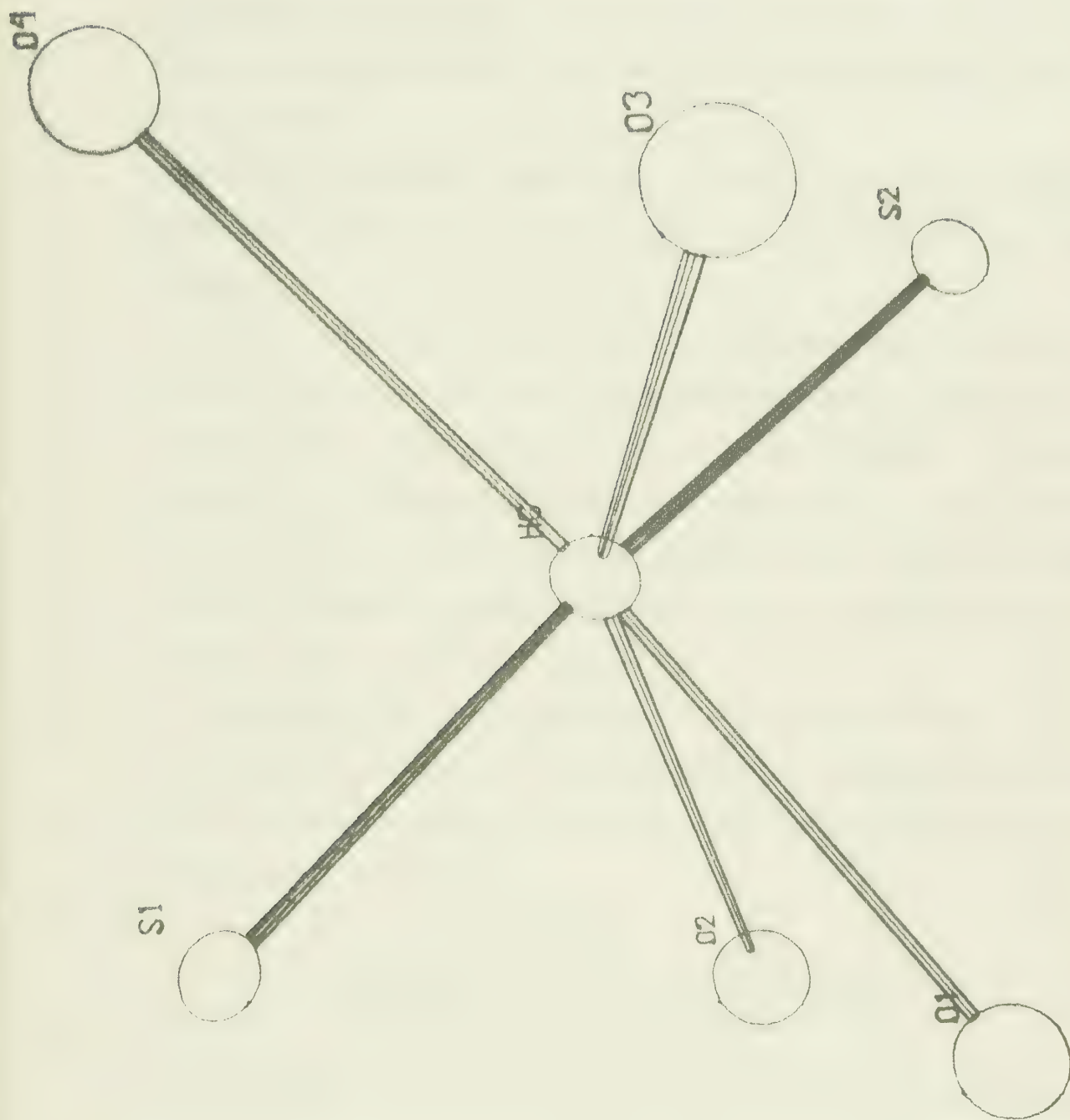


Fig. 9. Konfigurationen kring Hg i $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{CO})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

4.5 Natrium disulfitomerkurät(II) monohydrat $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(7)$

Med hjälp av $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ -grupper och NaO_6 -polyedrar kan strukturen av $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beskrivas. Den deformerade oktaedriska koordinationen kring natrium erhålles genom syren från fem olika sulfitgrupper och en vattensyreatom.

$\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ -grupperna sammanhållles av natriumjonerna. NaO_6 -polyedrarna bildar ett tredimensionellt nätverk genom att de sammanbinds medelst kantdelningar.

S-Hg-S vinkeln på $172.8(2)^\circ$ (fig. 9) är av samma storlek som den i HgS (cinnöber) (43). Även svavel-kviksilveravstånden på 2.402(6) och 2.411(6) Å är i överensstämmelse med kortaste Hg-S avstånden i cinnöber (2.363(8) Å). De närmaste syreatomerna (avstånden Hg-O > 2.80 Å) kan inte anses koordinerade, men arrangemanget utgör en mycket deformerad oktaeder. Liknande konfiguration kring Hg(II) har funnits i många föreningar ex. HgO (ortorombisk) och HgO (hexagonal) (44).

Medelvärdet för svavel-syreavståndet inom sulfitgruppen, 1.47 Å, är det kortaste som erhållits i ett metallsulfit. En diffraktometerundersökning av föreningen planeras för att erhålla en noggrannare bestämning av sulfitgruppens dimensioner.

5 DISKUSSION AV SVAVEL-SYREAVSTÅND I SULFIT-GRUPPEN OCH BESLÄKTADE FÖRENINGAR

Vilka faktorer som bestämmer X-O avståndet i kovalenta oxoföreningar har diskuterats av bl.a. Truter (45). Hon påpekade att för svavel-syre-föreningar är några av de viktigaste faktorerna svavels oxidationstal, svavels hybridisering, elektronegativiteten och storleken för inblandade ligander samt π -bindning. Dessa faktorer är icke oberoende.

En förkortning av ett S-O avstånd kan förklaras antingen som en följd av ökad elektrostatisk attraktion eller som en effekt av kovalent bindning. En aktuell diskussion och sammanfattning av undersökningar om S-O bind-

Tabell 7

Jämförelse av r_{SO} erhållen vid kristallografiska studier och r'_{SO} beräknade ur v_{SO} . $\Delta r_{SO} = r_{SO} - r'_{SO}$

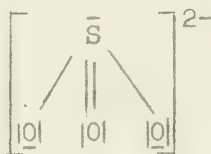
Förening	r_{SO}	r'_{SO}	Δr_{SO}	Referens
Na_2SO_3	1.50	1.53	-0.03	10
$(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$	1.52	1.55	-0.03	22
$ZnSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	1.52	1.55	-0.03	5
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$	1.54	1.54	0.0	16
NH_4CuSO_3	1.51	1.53	-0.02	2
$Cu[CuSO_3]_2 \cdot 2H_2O$	1.51	1.53	-0.02	1
$Tl_2[Cu(SO_3)_2]$	1.54	1.57	-0.03	4
Ag_2SO_3	1.52	1.53	-0.01	23
$PdSO_3(NH_3)_3$	1.49	1.49	0.0	24
$Co(en)_2SO_3 \cdot NCS \cdot 2H_2O$	1.48	1.48	0.0	25
$Na_2[Hg(SO_3)_2] \cdot H_2O$	1.47	1.50	-0.03	7
$SnSO_4$	1.49	1.49	0.0	Se. ref. 6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1.47	1.48	-0.01	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1.47	1.48	-0.01	
$Na_{4n}[Cu(NH_3)_4]_n [Cu(S_2O_3)_2]_n$	1.47	1.47	0.0	
$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$	1.47	1.48	-0.01	
$BaS_2O_3 \cdot H_2O$	1.51	1.49	0.02	
$Na_2S_2O_3$	1.47	1.47	0.0	
$NaAgS_2O_3 \cdot H_2O$	1.46	1.47	-0.01	

ningen i organiska föreningar har utförts av Lindberg (46). Av dessa framgår att $d\pi - p\pi$ -bindning inte är utesluten.

Cruickshank (27) har under förutsättningen att svavelatomens $3d_{z^2}$ och $3d_{x^2-y^2}$ orbitaler används till π -bindning visat, att det finns en korrelation mellan det på så sätt definierade π -bindningstalet och experimentell bindningslängd vid tetraedrisk koordination för föreningar med $X = \text{Si, P, S eller Cl}$.

Gillespie och Robinson (47) har för även icke-tetraedrisk koordination härlett ett samband mellan bindningstal, n_{SO} , och svavel - syreavståndet r_{SO} . Då ingen entydig definition finns på bindningstal (som innehåller både $d\pi$ och $p\pi$ -bindning), och enkelbindningslängden måste antas till ett visst värde, får dessa författare icke samma korrelation som Cruickshank. Mofitt (48) har en allmän definition på bindningstal för både $d\pi$ och $p\pi$ -bindning, men den innefattar kvoten av de i allmänhet okända resonansintegralerna $\beta(d)$ och $\beta(p)$.

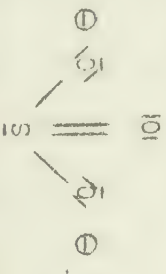
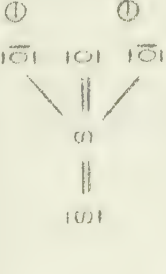
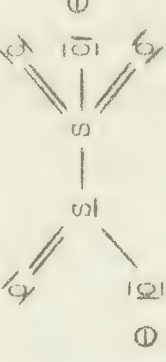
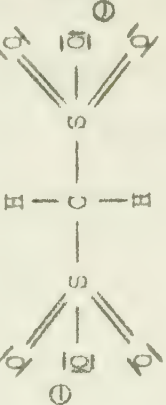
För sulfittjonen i lösning beräknar Robinson (49) ett bindningstal på 1.33 ur ett samband mellan kraftkonstanten, k_{SO} och n_{SO} . Detta ger en bindningslängd på 1.54 Å och motsvarar en valensbindningsformel



Ett samband som Gillespie och Robinson fann mellan medel-sträcksvängningsfrekvenserna, ν_{SO} , och r_{SO} har tillämpats på metallsulfiter med känd struktur (6). Härav framgår att man ur ν_{SO} kan förutsäga r_{SO} även om noggrannheten icke är stor (tabell 7). De r_{SO} värden som erhålles ur ν_{SO} bestämningen är för metallsulfiterna systematiskt för höga. Om detta beror på att Gillespie och Robinsons kurva i det för sulfiterna aktuella området baserats på för få mätpunkter eller om det beror på andra faktorer är svårt att avgöra. Den stora spridningen av mätvärden kring kurvan visar, att metoden enbart är ett

Tabell 8

Avstånd och vinklar för några oxoanjoner innehållande svavel.

Förening	Empiriska valensbindningsformler för anjonerna	Teoretiska bindningstal för opåverkade joner	S - O avstånd(Å)	O - S - O vinklar(°)	O - O avstånd(Å)	Ref.
Na_2SO_3		1.33	1.504(3)	105.7(2)	2.397(6)	10
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		1.50	1.460(4) 1.473(4) 1.469(4) 1.462(4) medelv. 1.471	110.2(3) 109.5(3) 109.6(3) 109.9(2) 109.0(2) 108.6(3) medelv. 109.5	2.406(6) 2.392(6) 2.404(6) 2.408(5) 2.406(5) 2.396(6) medelv. 2.402	Se ref.6
$\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1.50	S-201: 1.465(5) - 02: 1.471(5) medelv. 1.467	C2-S-O1: 109.5(6)(x2) O1-S-O1: 111.5(6) medelv. 110.2	2.423(9) 2.398(7)(x2) medelv. 2.406	Se ref.6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$		thionatgruppen: 1.66	S-20(2): 1.453(7) S- 0(3): 1.455(6) medelv. 1.454	O2-S-O3: 112.5(4)(x2) O2-S-O2: 112.8(4) medelv. 112.6	02-02: 2.42(1) 02-03: 2.42(1)(x2) medelv. 2.42	50
$\text{K}_2[\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2]$		thionitgruppen: 1.50	1.495(7)	111.2(4)	2.47(1)	
		1.66	1.470(9) 1.448(8) 1.467(9) medelv. 1.462	113.8(5) 112.8(5) 113.2(5) medelv. 113.3	2.424(12) 2.432(12) 2.421(12) medelv. 2.426	51

* Alla värden är okorrigerade för termiska rörelser.

hjälpmedel vid approximativ uppskattning av svavel-syreavståndet.

I tabell 8 har sammanställts värden för en del oxoanjoner innehållande svavel. Av tabellen framgår att det som sannolikt bestämmer S-O längden är den effektiva laddningen för svavel och tillgången på orbitaler för π -bindning.

Svavels valenselektronskal har enligt Robinson (52) plats för 12 elektroner istället för 8 enligt Lewis oktettregel. Närvaron av ensamma elektronpar på svavel hindrar utnyttjandet av d-orbitalerna ($3d_{x^2-y^2}$ och $3d_z$) eftersom därvid elektronegativiteten hos svavel minskar.

Avvikelser från tetraedervinkeln för föreningar i tabellen kan förklaras med Gillespie och Nyholms elektronpar-repulsionsteori (32). Detta antagande stödjdes av att medelavstånden O-O inom jonen är nästan desamma i sulfater, sulfiter, tiosulfater, di- och polytionater.

Lindqvist och Mörtzell (53) har för bl.a. $S_2O_5^{2-}$ använt observerade bindningsvinklar för att bestämma de hybridorbitaler som nyttjas av svavel i σ -bindningarna. s-karaktären för hybridorbitalerna visar en korrelation med erhållna S-O avstånd. Det är således en förenkling att enbart förklara bindningsavstånden med hjälp av π -bindning.

En diskussion av de effekter, som observerats på sulfitjonens dimensioner vid koordination finns i (3). I fig. 10 illustreras, hur medel O-S-O vinkeln varierar med medel S-O avståndet i hittills strukturbestämda metallsulfiter. Vinkeln visar sig vara en nära linjär funktion av avståndet.

Några resonansformer för sulfitgruppen enligt valensbindningsteorin ges nedan:

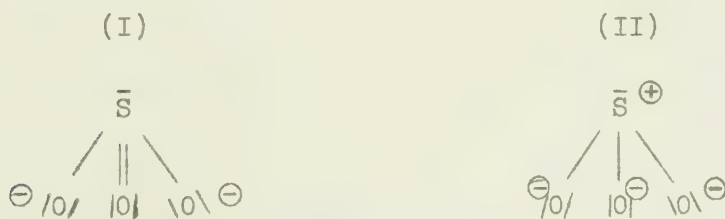
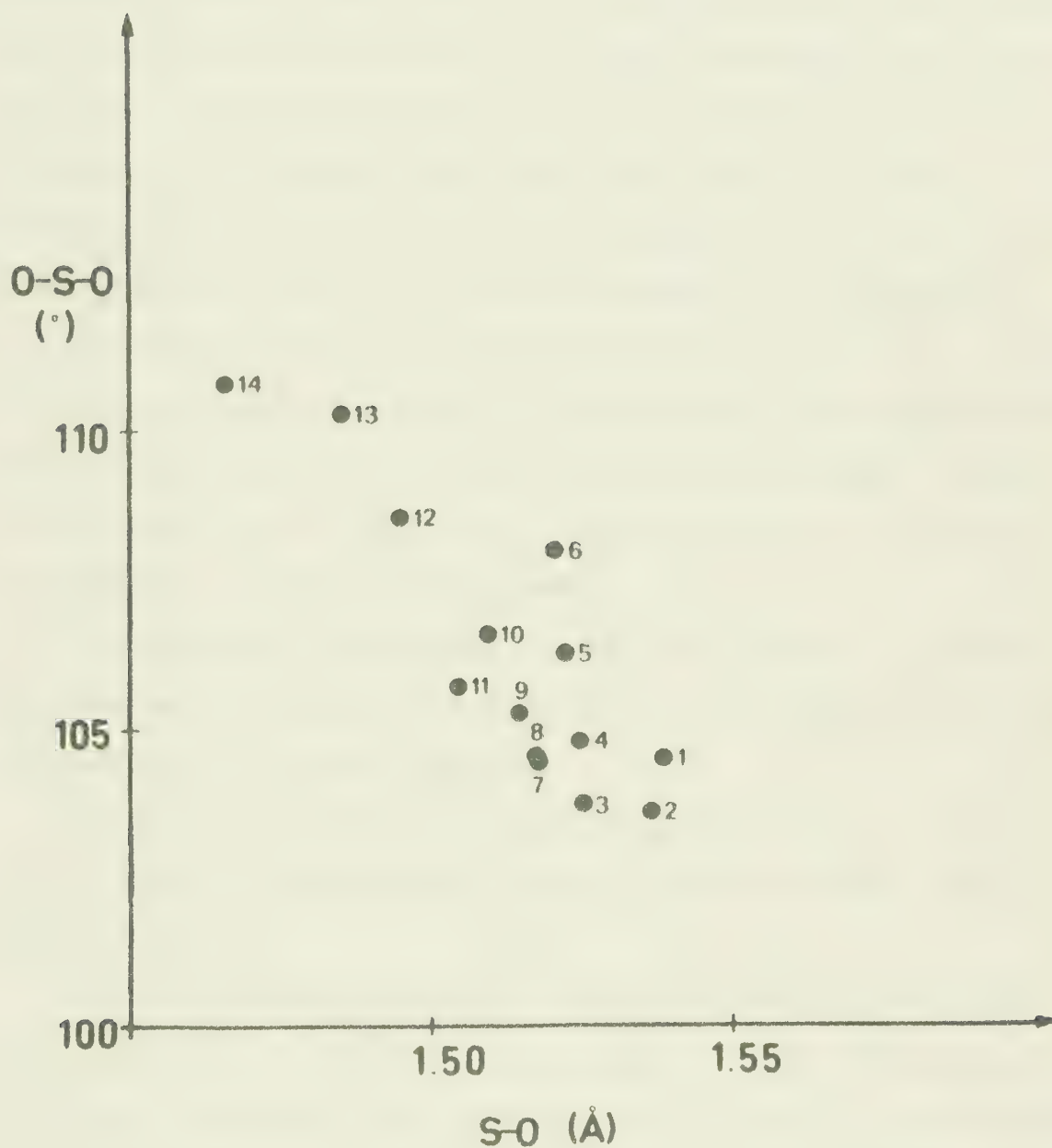


Fig. 10. Samband mellan medel svavel-syrevalörändret och medel O-S-O vinkeln i bivalenta, trivalenta och metallsulfiten.



- | | |
|--|--|
| 1. $\text{Ti}[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]_2$ (4) | 8. Ag_2SO_3 (23) |
| 2. $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16) | 9. NH_4CuSO_3 (2) |
| 3. $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5) | 10. $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) |
| 4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22) | 11. Na_2SO_3 (10) |
| 5. $\text{AgNaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (55) | 12. $\text{PdSO}_3(\text{NH}_3)_3$ (24) |
| 6. $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (56) | 13. $\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_3\text{NCS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25) |
| 7. $(\text{NH}_4)_9[\text{Fe}(\text{SO}_3)_6]$ (54) | 14. $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) |

En koordination av väte eller metall till syre är fördelaktigast för strukturen (II), varvid ett lägre bindningstal och ett längre svavel-syre avstånd erhålles samtidigt som O-S-O vinkeln minskar. Sker koordination av en metall till svavel, blir strukturen (I) dominerande och då den effektiva laddningen för svavel ökar, ökar även bindningstalet och avståndet svavel-syre minskar. Sker koordination till en mera elektronegativ atom t.ex. kol eller syre, blir bindningen till svavel mera kovalent och en ytterligare förkortning av S-O avståndet sker. För element, som icke kan delta i π -bindning t.ex. kol, erhålles det kortaste S-O avståndet, ty då har syre-atomerna ensamma svavels d-orbitaler tillgängliga för π -bindning (45).

De kortaste medel svavel-syreavstånden i metallsulfiterna har erhållits för föreningar, där π -bindning (s.k. "backdonation") kan förmodas äga rum mellan metall och svavel (18). Det kortare medel S-O avståndet - jämfört med avståndet i den fria sulfitjonen - kan alltså även här bero på att svavelatomernas d-orbitaler nyttjas mera.

De individuella S-O avstånden i sulfigruppen påverkas av sulfitsyre-atomernas omgivning. Detta har tydligt observerats i $(\text{NH}_4)_9[\text{Fe}(\text{SO}_3)_6]$ (54), $\text{Ti}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ (4) och $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5).

Variationen av medel S-O avståndet i olika metallsulfiter (1.47 - 1.54 Å) visar att bindningstalen i tabell 8 enbart kan användas för fria opåverkade joner.

För olika sulfater finner man, att även om individuella S-O avstånd varierar beroende på syreatomernas koordination är medel S-O avståndet i de olika föreningarna nästan konstant (1.46 - 1.49 Å) (se sammanfattningen i (52) samt tabell 7). För seleniter varierar Se-O medelavståndet (1.67 - 1.76 Å) mera än för selenater (1.63 - 1.66 Å) (tabell 9).

Den större variationen av X-O medelavstånden i sulfiter och seleniter jämförda med dem i sulfater och selenater torde bero på två effekter. Dels har X i sulfitgruppen och selenitgruppen ett ensamt elektronpar, varför X kan binda ytterligare en ligand, dels har X tillgängliga d-orbitaler, som kan

Tabell 9

Selenater och seleniter med känd struktur.

(Alla avstånd är utan temperaturkorrektion)

Förening	Avstånd Se-O (Å)	Referens
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$	Se-O_1 : 1.647(8) $-\text{O}_2$: 1.626(8) $-\text{O}_3$: 1.638(8) $-\text{O}_4$: 1.629(8) medelvärde: 1.635	58
Na_2SeO_4	1.654(21)	59
K_2SeO_4	Se-O_1 : 1.628(6) $-\text{O}_2$: 1.625(6) $-\text{O}_3$: 1.625(9) medelvärde: 1.626	60
$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Se-O_1 : 1.67(3) $-\text{O}_2$: 1.65(1) medelvärde: 1.66	61
Hg_2SeO_4	Se-O_1 : 1.67(4) $-\text{O}_2$: 1.61(7) medelvärde: 1.64	62
$\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Se-O_1 : 1.70(8) $-\text{O}_2$: 1.76(8) $-\text{O}_3$: 1.68(8) medelvärde: 1.71	63
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Se-O_1 : 1.77(5) $-\text{O}_2$: 1.78(5) $-\text{O}_3$: 1.72(5) medelvärde: 1.76	14
$\alpha\text{-Ag}_3\text{NSeO}_3$	1.670(15)	64
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.69(1)	65

medverka vid bindning, varvid tydligtvis orbitalerna deltar i olika utsträckning.

Professorerna Bengt Aurivillius och Arne Magnéli tackar jag varmt. Dels för deras konstruktiva kritik, kontinuerliga hjälp och intresse under arbetets gång och dels för alla ytterligare hjälpmedel som kommit mig till del, då jag under vissa tidsperioder inte vistats på institutionerna i Lund respektive Stockholm.

Professor Peder Kierkegaard, som på ett stimulerande sätt introducerade mig i röntgenkristallografin, tackar jag varmt för kritik, värdefulla råd och uppmuntrande intresse.

Jag vill också varmt tacka docent Ragnar Larsson, som har givit mig värdefulla synpunkter på det spektroskopiska arbetet och docent Karin Aurivillius, som kritiskt har kommenterat flera artiklar.

Slutligen tackar jag hjärtligt alla övriga vid Lunds tekniska högskola och Stockholms Universitet, som genom diskussioner, förslag och praktisk hjälp har gjort detta arbete möjligt.

Forskningsuppgifterna har understötts av Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd.

Referenser

1. Kierkegaard, P. och Nyberg, B. Acta Chem. Scand. 19 (1965) 2189.
2. Nyberg, B. och Kierkegaard, P. Acta Chem Scand. 22 (1968) 581.
3. Kierkegaard, P., Larsson, L.O. och Nyberg, B. Acta Chem. Scand. 26 (1972) 218.
4. Hjertén, I. och Nyberg, B. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
5. Nyberg, B. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
6. Nyberg, B. och Larsson, R. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
7. Nyberg, B. och Cynkier, I. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
8. Zackariassen, W.H. och Buckley, H.E. Phys. Rev. 37 (1931) 1295.
9. Wells, A.F. Structural Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Oxford 1962 s. 432.
10. Larsson, L.O. and Kierkegaard, P. Acta Chem. Scand. 23 (1969) 2253.
11. Newman, G. och Powell, D.B. Spectrochim. Acta 19 (1963) 213.
12. Latimer, W.M. Oxidation Potentials, 2 ed., Prentice-Hall, Inc. 1964, s. 342.
13. Sillén, L.G. och Martell, A.E. Stability Constants, London 1964, s. 230.
14. Gattow, G. Acta Cryst. 11 (1958) 377.
15. Gmelin's Handbuch, 8 Aufl. System No 60. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1958, s. 487.
16. Baggio, S. och Becka, L.N. Acta Cryst. B25 (1969) 1150.
17. Ahrland, S., Chatt, J. och Davies, N.R. Quart. Rev. 12 (1958) 265.
18. Pearson, R.G. J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533.
19. Jørgensen, C.K. Inorg. Chem. 3 (1964) 1201.
20. Baldwin, M.E. J. Chem. Soc. 1961, 3123.
21. Shannon, R.D. och Prewitt, C.T. Acta Cryst. B25 (1969) 925.
22. Battelle, L.F. och Trueblood, K.N. Acta Cryst. 19 (1965) 531.
23. Larsson, L.O. Acta Chem. Scand. 19 (1969) 2261.
24. Spinnler, M.A. och Becka, L.N. J. Chem. Soc. (A) 1967 1194.
25. Baggio, S. och Becka, L.N. Acta Cryst. B25 (1969) 946.
26. Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond 3 ed., Cornell Univ. Press 1960, s. 246-249.
27. Cruickshank, D.W.J. J. Chem. Soc. 1961 5486.

28. Khan, A.A. och Baur, W.H. Acta Cryst. B28 (1972) 683.
29. Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
John Wiley & Sons Inc. New York, London 1963, s. 104-105.
30. Seymour, R.S. och Pryor, A.W. Acta Cryst. B26 (1970) 1487.
31. Nelmes, R.J. Acta Cryst. B27 (1971) 272.
32. Gillespie, R.J. och Nyholm, R.S. Quart. Rev. Chem. Soc. 11 (1957) 339.
33. Nakamoto, K., Margoshes, M. och Rundle, R.E. J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 6480.
34. Baur, W.H. Acta Cryst. B28 (1972) 1456.
35. Orgel, L.E. An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Ligand-Field Theory, Methuen and Co, London 1967, s. 59.
36. Carlin, R.L. Transition Metal Chemistry, Vol 5, Marcel Dekker,
New York 1969, s. 155-159.
37. Åsbrink, S. och Norrby, L.-J. Acta Cryst B26 (1970) 8.
38. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions,
The Chemical Society, London 1958.
39. Pannetier, G., Djega-Mariadassou, G. och Bregeault J.-M.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 1749.
40. Wells, A.F. Structural Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Oxford 1962, s. 506-507.
41. Follner, H. och Brehler, B. Acta Cryst. B26 (1970) 1679.
42. Wadsley, A.D. Acta Cryst. 8 (1955) 165.
43. Aurivillius, K. Trans. of the Royal Inst. of Technology, Stockholm (1972).
Under tryckning.
44. Aurivillius, K. Arkiv f. Kemi 24 (1965) 151.
45. Truter, M.R. J. Chem. Soc. 1962 3400.
46. Lindberg, B. . Acta Universitatis Upsaliensis Diss. 173, Uppsala 1970.
47. Gillespie, R.J. och Robinson, E.A. Can. J. Chem. 41 (1963) 2074.
48. Mofitt, W. Proc. Roy. Soc. A 200 (1949) 409.
49. Robinson, E.A. Can. J. Chem. 42 (1964) 1494.
50. Baggio, S. Acta Cryst. B27 (1971) 517.
51. Truter, M.R. J. Chem. Soc. 1962 3393.
52. Robinson, E.A. Can. J. Chem. 41 (1963) 3021.
53. Lindqvist, I., och Mörtzell, M. Acta Cryst. 10 (1957) 406.

54. Larsson, L.O. och Niinistö, L. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
55. Niinistö, L. och Larsson, L.O. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
56. Nomura, T. och Nakahara, M. Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971) 1233.
57. Larson A.J. Acta Cryst. 18 (1965) 717.
58. Morosin, B. Acta Cryst. B25 (1969) 19.
59. Kálmán, A. och Cruickshank, D.W.J. Acta Cryst. B26 (1970) 436.
60. Kálmán, A., Stephens, J.S. och Cruickshank, D.W.J. Acta Cryst. B26 (1970) 1451.
61. Fuess, H. Z. anorg. Allg. Chem. 379 (1970) 204.
62. Dorm, E. Acta Chem. Scand. 23 (1969) 1607.
63. Gladkova, V.F. och Kondrashev, Yu.D. Kristallografiya 9 (1964) 190.
64. Fawcett, J.K., Kocman, V., Nyburg, S.C. och O'Brien, R.J.
J. Chem. Soc. (D) 1969 1198.
65. Weiss, R., Wendling, J.-P. och Grandjean, D. Acta Cryst. 20 (1966) 563.

